



PCT/FR03/01295

19 OCT 2004

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 MAI 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*01

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2**

**Important** Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 W / 190500

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> 29 AVRIL 2002 <b>LIEU</b> 69 INPI LYON <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> 0205385 <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI</b> 29 AVR. 2002		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> PECHINEY Jean-Claude MOUGEOT Immeuble "SIS" 217 Cours Lafayette 69451 LYON CEDEX 06	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> BR 3483 - JCM/NP			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> ALLIAGE INOCULANT ANTI MICRORETASSURE POUR TRAITEMENT DES FONTES DE MOULAGE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		PECHINEY ELECTROMETALLURGIE	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	6 Place de l'Iris - Tour Manhattan - La Défense 2	
	Code postal et ville	92400	COURBEVOIE
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

29 AVRIL 2002 REMISE DES PIÈCES DATE 69 INPI LYON LIEU 0205385 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DR 540 W / 190600	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		BR 3483 - JCM/NP	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		MOUGEOT	
Prénom		Jean-Claude	
Cabinet ou Société		PECHINEY	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 9651 LC004A	
Adresse	Rue	Immeuble "SIS" - 217 Cours Lafayette	
	Code postal et ville	69451	LYON CEDEX 06
N° de téléphone (facultatif)		04 72 83 49 20	
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Païement échelonné de la redevance		Païement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Jean-Claude MOUGEOT		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  D. 60015	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## Alliage inoculant anti microretassure pour traitement des fontes de moulage.

5

### Domaine de l'invention

L'invention concerne le traitement à l'état liquide de la fonte destinée à la fabrication de pièces pour lesquelles on souhaite obtenir une structure exempte de carbures de fer et une  
10 absence de micro-retassures.

### Etat de la technique

La fonte est un alliage fer-carbone-silicium bien connu et largement utilisé pour la  
15 fabrication de pièces mécaniques. On sait que pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques de ces pièces, il faut obtenir in fine une structure fer + graphite en évitant le plus possible la formation de carbures de fer de type  $Fe_3C$  qui durcissent et fragilisent l'alliage.

Ensuite on peut souhaiter que le graphite formé soit sphéroïdal, vermiculaire ou lamellaire, mais la condition préalable essentielle à remplir est d'éviter la formation de carbure de fer. A  
20 cette fin, la fonte liquide subit avant coulée un traitement d'inoculation qui favorise au refroidissement l'apparition de graphite plutôt que celle de carbure de fer.

Le traitement d'inoculation est donc très important. Or il est bien connu que l'inoculation, quels que soient les inoculants utilisés, a sur la fonte liquide une efficacité qui diminue dans le temps et qui, en général, a déjà baissé de 50% au bout d'une dizaine de minutes; l'homme de  
25 l'art désigne ce phénomène sous le nom d'« effet d'évanouissement ». Pour obtenir un maximum d'efficacité, on pratique en général l'inoculation progressive, consistant en plusieurs ajouts d'inoculants à différents stades de l'élaboration de la fonte. Ainsi il est d'usage courant d'inoculer la fonte liquide, d'une part en poche avec un alliage inoculant par exemple en grains de taille comprise entre 2 et 10 mm ou entre 0,4 et 2 mm, d'autre part « au  
30 jet », c'est à dire à la coulée de la poche avec un alliage inoculant en grains de taille comprise entre 0,2 et 0,7 mm, et enfin « dans le moule », en fait dans les canaux d'alimentation des moules, en disposant sur le parcours de la fonte liquide des inserts constitués d'un matériau inoculant.

Ces inserts de forme définie portent le nom de pions. Il existe deux types de pions :

- les pions « moulés » obtenus par moulage de l'inoculant fondu.
- les pions agglomérés obtenus à partir d'une poudre pressée avec en général très peu de liant, voire même sans liant.

Les pions moulés sont considérés par l'homme de l'art comme le meilleur niveau de qualité ;  
5 toutefois les pions agglomérés leur sont souvent préférés pour des raisons de coût. La durée de la coulée d'une pièce étant très courte, la cinétique de dissolution des pions doit être extrêmement rapide.

Par ailleurs, l'homme de l'art constate bien souvent dans les pièces la présence de vides de dimensions millimétriques ou micrométriques désignées sous le nom de micro-retassures .

10 Ces défauts fragilisent les pièces ; en outre, si un usinage ultérieur des pièces est nécessaire, par exemple pour dresser une surface, la fait de tomber sur de tels défauts conduit au rebut inévitable des pièces défectueuses.

Un moyen connu pour éviter l'apparition de micro-retassures dans les pièces en fonte est l'ajout de lanthane dans la fonte liquide. Ce métal du groupe des lanthanides possède en effet  
15 la propriété de diminuer la viscosité de la fonte, non seulement celle de la fonte liquide juste avant le début de sa solidification, mais aussi celle de la fonte en cours de solidification, c'est à dire du mélange solide + liquide. Tout se passe comme si, par ajout de lanthane, la fonte en mouvement devenait thixotrope. L'homme de l'art peut alors, en dessinant correctement ses moules, rassembler les retassures dans la masselote d'alimentation et obtenir ainsi des pièces  
20 saines.

Ainsi ont été mis successivement sur le marché, d'abord des nodulissants contenant du lanthane, dont l'usage était réservé aux fontes nodulaires dites fontes GS, puis des inoculants de type FeSi à 45% de Si et 2% de La, utilisables aussi bien pour les fontes GS que pour les fontes à graphite lamellaire dites fontes GL.

25 L'invention a pour but de fournir des alliages inoculants destinés au traitement de la fonte liquide permettant une inoculation efficace, notamment lors du traitement « dans le moule », tout en évitant la formation de micro-porosités dans les pièces obtenues par moulage.

### **Objet de l'invention**

30 L'invention a pour objet des alliages inoculants destinés au traitement de la fonte de moulage contenant (en poids) de 0,005 à 3% d'un élément du groupe bismuth, plomb et antimoine, de 0,3 à 10% de métaux du groupe des terres rares et éventuellement de l'aluminium jusqu'à 5%

et du calcium jusqu'à 1,5%, le reste étant du ferro-silicium, le lanthane constituant plus de 90% des métaux des terres rares entrant dans sa composition.

L'alliage contient de préférence du bismuth à une teneur comprise entre 0,2 et 1,5%, et de préférence entre 0,7 et 1,3%. La teneur en lanthane est avantageusement comprise entre 0,3 et 8%, et de préférence entre 0,5 et 3%. La présence d'au moins 0,8% d'aluminium est

avantageuse, et sa teneur est de préférence comprise entre 1 et 3,5%.  
L'alliage selon l'invention peut être conditionné sous forme de poudre ou d'un mélange de poudres d'alliages de compositions différentes, ou sous forme de pions moulés à partir de l'alliage fondu, ou agglomérés à partir d'une poudre ou d'un mélange de poudres. Cette poudre a, de préférence, une granulométrie inférieure à 1 mm, avec une fraction granulométrique entre 50 et 250  $\mu\text{m}$  représentant plus de 35% en poids du total, et une fraction inférieure à 50  $\mu\text{m}$  représentant moins de 25% du total.

### Description de l'invention

Un inoculant étant destiné par nature à conduire à l'obtention de fonte dans laquelle le carbone soit présent sous forme de graphite, il est apparu souhaitable à la demanderesse de mettre au point un inoculant présentant des propriétés anti-micro-retassures.

Ainsi ont d'abord été envisagés des alliages inoculants à base de FeSi à 75 % additionnés d'un élément anti microretassures pouvant être soit le lanthane, soit le germanium. En ce qui concerne le germanium, les teneurs requises vont de 0,3 à 6%. Pour ce qui est du lanthane, elles vont de 0,3 à 8%, et préférentiellement de 0,5 à 5%.

Mais des solutions plus intéressantes sont apparues en imaginant des alliages inoculants dans lesquels le même élément puisse remplir plusieurs fonctions : ainsi il est apparu comme particulièrement intéressant, partant d'un alliage tel que celui décrit dans le brevet US 4432793 (Nobel-Bozel), à base de ferro-silicium et contenant jusqu'à 3% de bismuth, de plomb ou d'antimoine, et jusqu'à 3% de terres rares, de lui ajouter un élément anti-microporosité tel que le lanthane, et de contracter la formule obtenue en optimisant le total du lanthane et des autres terres rares dans un alliage Fe-Si-Bi-La.

La demanderesse a d'abord vérifié que ces alliages nouveaux anti microporosités, conditionnés dans les granulométries habituelles, à savoir entre 2 et 7 mm, ou entre 0,4 et 2 mm pour traitement en poches, et entre 0,4 et 0,7 mm pour le traitement au jet, présentaient bien de bonnes propriétés en tant qu'inoculants. On a envisagé ensuite la préparation de pions

inoculants avec ces mêmes alliages. Le résultat en terme de réduction de la micro-porosité a été confirmé malgré l'apport de bismuth dans la fonte finale.

Ainsi de très bons résultats ont pu être obtenus avec des pions moulés constitués d'alliage de type FeSi contenant :

- 5 - de 60 à 80%, et préférentiellement de 72 à 78% de silicium,
- de 0,3 à 8% , et préférentiellement de 0,5 à 5% de lanthane,
- de 0,2 à 1,5%, et préférentiellement de 0,7 à 1,3% de bismuth,
- de 0,8 à 5%, et préférentiellement de 1 % à 3,5 % d'aluminium.

## 10 Exemples

Pour réaliser les exemples décrits ci-dessous, une charge de fonte a été fondue en four à induction et traitée par le procédé Tundish Cover au moyen d'un alliage inoculant habituel de type FeSiMg à 5% de Mg et 1% de Ca ne contenant pas de terres rares, à la dose de 20 kg pour 1600 kg de fonte. L'analyse de cette fonte liquide était la suivante :

C = 3,7%, Si = 2,6%, Mn = 0,07%, P = 0,03%, S = 0,003%, Mg = 0,038%.

La performance au niveau de la macro- comme de la micro-porosité a été appréciée au moyen du test de coulée d'éprouvettes en « V ».

Dans ce test, l'éprouvette est constituée d'un « V » de hauteur 110 mm, d'angle au sommet 40 , la largeur des branches du « V » étant de 20 mm et l'épaisseur de la pièce de 20 mm. Cette géométrie donne une largeur de 80 mm au sommet du « V », un volume unitaire de 69 cm<sup>3</sup>, et une masse unitaire de 480 g   500 g selon la qualité de la fonte. Sur ce type de pièce, les porosités apparaissent sélectivement dans la partie rentrante du « V ».

Pour apprécier le résultat du test, on découpe la pièce à mi-épaisseur, et l'on examine la coupe par microscopie optique pour évaluer la surface des porosités ; le résultat est exprimé en surface relative rapportée à la surface de la coupe.

### Exemple 1

30 Une poche de fonte traitée venant de l'opération préliminaire a été inoculée en poche au moyen d'un alliage inoculant en poudre de granulométrie comprise entre 2 et 10 mm, de composition : « Foundry Grade », solde principalement Fe, utilisé à la dose de 200 g à la tonne de fonte.

Cette fonte a été utilisée pour couler des pièces en V de géométrie identique à celle définie dans le test de contrôle, disposées en grappe dans un moule en sable de 36 pièces alimenté par un canal d'amenée où était disposé un filtre constitué d'une mousse réfractaire.

Les pièces obtenues ont été examinées par microscopie optique sur coupe polie pour  
5 déterminer la structure du métal en fonction de la profondeur et le niveau de porosité.

Au cœur des branches, la densité des nodules de graphite a été mesurée à 120/mm<sup>2</sup>.

La porosité moyenne des pièces a été évaluée à 2,4%.

### Exemple 2

10

Une seconde poche de fonte traitée venant de l'opération préliminaire a été inoculée en poche au moyen d'un alliage inoculant de granulométrie comprise entre 2 et 10 mm de composition :

Si = 75,4%, Al = 0,94%, Ca = 0,86% , La = 2,2%, Bi = 0,92%, solde principalement Fe,  
15 utilisé à la dose de 200 g à la tonne de fonte.

Cette fonte a été utilisée pour couler des pièces en V de géométrie identique à celle définie dans le test de contrôle, disposées en grappe dans un moule en sable de 36 pièces alimenté par un canal d'amenée où était disposé un filtre constitué d'une mousse réfractaire .

Les pièces obtenues ont été examinées par microscopie optique sur coupe polie pour  
20 déterminer la structure du métal en fonction de la profondeur et le niveau de porosité. Au cœur des branches, la densité des nodules de graphite a été comptée à 360/mm<sup>2</sup>.

La porosité moyenne des pièces a été évaluée à 0,3%.

### Exemple 3

25

Une troisième poche de fonte traitée venant de l'opération préliminaire a été utilisée pour couler des pièces en V de géométrie identique à celle définie dans le test de contrôle, disposées en grappe dans un moule en sable de 36 pièces alimenté par un canal d'amenée où était disposé un pion de 25 g constitué d'alliage inoculant pour traitement dans le moule, de  
30 composition :

Si = 73,6%, Al = 3,92%, Ca = 0,78%, La = 2,1%, Bi = 0,97%, solde principalement Fe.

Les pièces obtenues ont été examinées par microscopie optique sur coupe polie pour déterminer la structure du métal en fonction de la profondeur et le niveau de porosité. Au cœur des branches, la densité des nodules de graphite a été comptée à 320/mm<sup>2</sup>.



La porosité moyenne des pièces a été évaluée à 0,2%.

## Revendications

- 5 1. Alliage inoculant pour fonte de moulage, contenant (en poids) de 0,005 à 3% d'un élément du groupe bismuth, plomb et antimoine, de 0,3 à 10% de métaux du groupe des terres rares et éventuellement de l'aluminium jusqu'à 5% et du calcium jusqu'à 1,5%, le reste étant du ferro-silicium, caractérisé en ce que le lanthane constitue plus de 90% des métaux des terres rares entrant dans sa composition.
- 10 2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de 0,3 à 8% de lanthane et de 0,2 à 1,5% de bismuth.
3. Alliage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que sa teneur en bismuth  
15 est comprise entre 0,7 et 1,3%.
4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que sa teneur en lanthane est comprise entre 0,5 et 5%.
- 20 5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que sa teneur en aluminium est comprise entre 0,8 et 5%.
6. Alliage selon la revendication 5, caractérisé en ce que sa teneur en aluminium est comprise entre 1 et 3,5%.
- 25 7. Alliage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est conditionné en poudre.
8. Alliage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est conditionné sous  
30 forme de pions pour traitement « dans le moule ».
9. Alliage selon la revendication 8, caractérisé en ce que le pion est obtenu par moulage de l'alliage fondu.

10. Alliage selon la revendication 8, caractérisé en ce que le pion est obtenu par agglomération d'une poudre.
- 5 11. Alliage selon la revendication 10, caractérisé en ce que la granulométrie de la poudre est < 1 mm, la fraction granulométrique comprise entre 50 et 250  $\mu\text{m}$  représentant plus de 35% en poids du total, et la fraction inférieure à 50  $\mu\text{m}$  moins de 25%.
- 10 12. Alliage selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que la composition moyenne de l'alliage est obtenue par mélange de poudres d'alliages de compositions différentes.

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235°02

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° .../...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DD 113 W / 250399

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		BR 3483 - JCM/NP	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0205385	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
ALLIAGE INOCULANT ANTI MICRORETASSURE POUR TRAITEMENT DES FONTES DE MOULAGE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> PECHINEY Jean-Claude MOUGEOT Immeuble "SIS" 217 Cours Lafayette  69451 LYON CEDEX 06			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		MARGARIA	
<b>Prénoms</b>		Thomas	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	45 Impasse des Clos de Bouan	
	<b>Code postal et ville</b>	74190	CHEDDE
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
Le 29 AVRIL 2002			
Jean-Claude MOUGEOT			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**